

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 53-048985

(43)Date of publication of application : 02.05.1978

---

(51)Int.Cl.	C09K 9/00
	G02F 1/17
	G09F 9/00

---

(21)Application number : 51-124185

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 15.10.1976

(72)Inventor : NAKAMURA KENICHI  
IIJIMA TAKASHI

---

**(54) IMAGE DISPLAY ELEMENTS****(57)Abstract:**

PURPOSE: Easily producible electrochromic image display elements increased in response speed and improved in service life attendant on coloring and color vanishing, obtained by using heteropolyacid for the electrouyr pg rrvytpchromic image display elements.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—48985

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)5月2日  
C 09 K 9/00 13(9) C 0 7229—4A  
G 02 F 1/17 101 E 9 6750—54  
G 09 F 9/00 104 G 0 7348—23 発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭像表示素子

⑮特 願 昭51—124185

⑯出 願 昭51(1976)10月15日

⑰発 明 者 中村研一  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑱発 明 者 飯島孝志  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑲出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地

⑳代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

像表示素子

2、特許請求の範囲

電気化学的酸化還元により消色発色可能な物質を有する電極と、対極と、両電極間に介在させた電解質とを備え、前記電解質が少なくとも1つのヘテロポリ酸の名で総称されるプロトン導電性固体状化合物より選択されたものであることを特徴とする像表示素子。

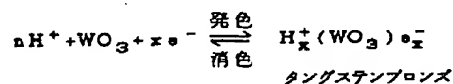
3、発明の詳細な説明

本発明は、電気化学的酸化還元により消色発色させる像表示素子の改良に関する。

従来、三酸化タングステン $WO_3$ 、三酸化モリブデン $MoO_3$ 、二酸化チタン $TiO_2$ 等電気化学的酸化還元により消色発色可能な金属酸化物を酸化スズ又は酸化インジウムの透明電極上に蒸着し、対極に白金、金等の不活性金属あるいはカーボン等を用いたいわゆるエレクトロクロミック像表示素子が知られている。

この種素子の電解質としては、硫酸を主成分とした、例えば硫酸水溶液、硫酸のグリセリン溶液が、印加電圧が比較的 low、又応答速度が速いことから、一般的に使用されている。

上記の素子において、消色発色可能な金属酸化物として $WO_3$ を用いた場合、透明電極を対極に対して負電位(還元)にすれば青色に発色する。そして印加電圧の極性を逆にすれば $WO_3$ 膜は元に戻る。この発色消色の機構については、まだ十分に解明されていないが、次のような硫酸水溶液との間で起こる電気化学的酸化還元反応によるものと考えられている。



即ち、発色は $WO_3$ 中への硫酸溶液からの $H^+$ イオンの注入と電極からの電子の注入によるタングステンブロンズの生成によるものである。この機構からすると、吸着引き抜きには硫酸からのプロトンの供与が必要であり、電解質は一般にプロトン

供与体、即ち酸でなければならない。

硫酸を電解質成分とする場合は、特にこれが腐食性の液体であることから、その液体を密封するという点で素子の組み立てが煩雑であり、又封口材料等の点でも問題が生じる。

本発明は、プロトン導電性の固体電解質を用いることにより、上記のような問題を解決するものである。即ち、本発明はヘテロポリ酸の名で総称される一群の化合物を電解質に用いるものである。このヘテロポリ酸は、20℃において $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度と比較的抵抗の低いプロトン導電性固体電解質として最近知られるようになったもので、例えば燃料電池の電解質として使用することは既に発表されている。

本発明は、ヘテロポリ酸をエレクトロクロミック像表示素子の電解質に用いることにより、硫酸溶液を用いる場合以上の速い応答速度を得るとともに、発色消色に伴う寿命の改善を図るものである。勿論固体電解質であるから、素子の製作が簡単になる特長をも有する。

#### 5 実施例

以上のように各種のヘテロポリ酸が知られているが、つくり易さ、安定性等の点から中心ヘテロ原子がB, P, Si, Ge, 中心ヘテロ原子と隣接金属原子との比が1:12のものが最も好ましい。

以下本発明を、消色発色する物質に $\text{WO}_3$ 、電解質にリンタングステン酸、ケイタングステン酸 $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ を用いた実施例により説明する。

ガラス基板に酸化スズ $\text{SnO}_2$ を付着させた透明電極上に、 $\text{WO}_3$ を電子ビーム蒸着して、直径10mm、厚さ1mmの円形のやや育みがかった透明な膜を付着させる。一方ケイタングステン酸、リンタングステン酸は、それらの結晶粉末を1トン/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状ペレットとなし、その一方の面にグラファイト粉末を1トン/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスして厚さ0.5mmの電極を密着させる。このペレットを電極形成面と反対側の面を透明電極の $\text{WO}_3$ 膜表面に密着させる。この場合、ペレット表面をアセトン等の溶剤で湿らせておき、 $\text{WO}_3$ 膜に接触させてから溶剤

ヘテロポリ酸としては、リンモリブデン酸

$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 、リンタングステン酸 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ が一般的であり、それぞれ $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ なる巨大アニオンと、 $\text{H}^+$ イオンを水素結合を介してその中心にとり込んだ水分子クラスターから構成されたイオン結晶であり、 $\text{H}^+$ イオンは、この水分子クラスター中を移動する。

巨大アニオンの中心には上記の例ではヘテロ原子であるPが存在しているが、中心ヘテロ原子となりうるものとして、他にB, Al, Si, S, As, Cr, Co, Bi, Ti等各種のものがあ、又ヘテロポリ酸をつくる能力のある金属としてMo, W以外にV, Nb, Taが知られている。巨大アニオン中の中心ヘテロ原子と隣接金属原子との比は、上記例の1:12以外に、1:11, 1:10, 1:8, 1:6, 2:18, 2:17, 2:13, 2:5, 4:12のものが知られている。又結晶中の水分子の量は、結晶の作製条件、保存条件等により変動する。

#### 6

を揮散させると、 $\text{WO}_3$ 膜とヘテロポリ酸との接着がより完全になる。次に銀ペーストを用いて $\text{SnO}_2$ 部分及びグラファイト部分からそれぞれリードをとり、エポキシ樹脂のような無溶剤系接着剤で密封する。

なおケイタングステン酸及びリンタングステン酸のペレットは、白色半透明であり、 $\text{WO}_3$ の青色の発色に対してよいコントラストを与えるバックグラウンドとなる。

第1図は上記のようにして得た素子の構成を示すもので、1はガラス基板2に $\text{SnO}_2$ 膜3を設けた透明電極、4は $\text{WO}_3$ 膜、5はグラファイトの対極、6は固体電解質層、7は電極1のリード、8は電極5のリード、9はエポキシ樹脂封入口である。

第2図は比較例の素子の構成を示すもので、電極1の構成及びカーボン製対極5'と電極1との距離は上記と同様である。なお1'はポリエチレン製スペーサ、5'は硫酸水溶液、9'はパラフィンの封入口である。

次に、第1図の構成において、電解質にケイタングステン酸を用いた素子A、同じくリンタンタングステン酸を用いた素子B及び第2図の構成において電解質に7N硫酸を用いた素子Cの動作比較を示す。

第3図は素子Aに対して透明電極側が負となるように、定電圧の矩形波（1.5V, 1秒）を与え、次に極性を逆にして同じ矩形波を与えた場合の素子に流れる電流の時間変化を示す。エレクトロクロミック素子では、一般に素子に流れる電流量と着色量は比例するので、できるだけ短い時間に大電流が流れるほど、深い着色が短時間で起こることになる。即ち応答速度が速い。消色の場合にも同様のことが言える。

第4図及び第5図はそれぞれ素子B, Cに対する同じ条件での電流時間曲線を示す。第3～5図を比較すると、特にAの場合が応答速度が速く、B, Cがこれに続いている。さらにそれぞれの素子について矩形波（1.5V, 0.5秒）を与えて着色消色の繰り返しテストをおこなった。素子A,

Bについては $10^5$ 回繰り返し返してもなお十分なコントラストで着色消色の確認ができたが、Cについては $4 \times 10^3$ 回の繰り返しの後では着色時<sup>消</sup>色時のコントラストが十分でなく、明らかに素子の劣化が認められた。

以上述べたようにヘテロポリ酸を固体電解質として使用した場合には、硫酸溶液を使用した場合に比較して応答特性が良くなるとともに寿命の長いエレクトロクロミック素子が得られる。この理由として、1つは硫酸溶液を用いる場合には含まれている水の電解が副反応として起こり、これが素子としての応答特性を悪くし、素子の劣化を起こしているものと考えられる。ヘテロポリ酸においても結晶水として大量の水を含んでいるが、この水は $H^+$ イオン移動の媒体として働くのみで電極表面にはほとんど供給されず、従って水の電解は起こり得ない。また素子をエポキシ樹脂で容易に密封できることも上記の実施例から明らかである。

なお上実施例では、電解質を1mm厚のペレットとして用いたが、極間距離をさらに縮めると応答

速度がさらに速くなることが期待される。この場合には、多孔性の薄いスベサ、例えばポリプロピレンやビニロンの不織布などに、溶剤、特にアセトン、エーテル等の乾燥の早い含浸素溶液に溶かしたヘテロポリ酸を含浸し、両側から電極をサンドイッチし、溶剤を乾燥するとヘテロポリ酸が含浸された不織布の部分は $WO_3$ 膜の着色部分に対して白色のバックグラウンドとなり、この場合でも、エポキシ樹脂で密封が可能である。

先きに述べたごとく、ヘテロポリ酸は多くの種類があり、もちろん表示素子に应用可能なものは上記2例に限定されるものではなく、また2種以上のヘテロポリ酸を混合したものを用いることもできる。又着色消色可能な物質としては $WO_3$ を例にあげたが、 $MoO_3$ ,  $TiO_2$ 等の金属酸化物の他、水素イオンとの反応で色変化を生じる有機化合物例えばpH指示薬も用いることができる。さらに対極としては上例のカーボン以外にも、白金、パラジウム、金、ステンレス鋼、チタニウム、タングステン等を用いることができる。

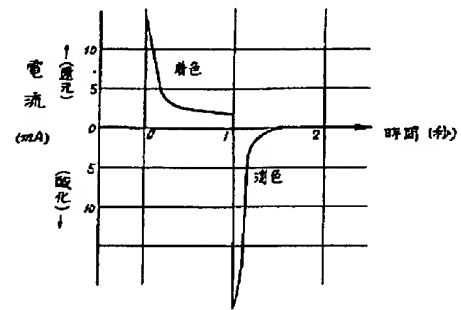
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の素子の構成例を示す図、第2図は従来の素子の構成を示す図、第3～5図は各種素子の応答特性を示す。

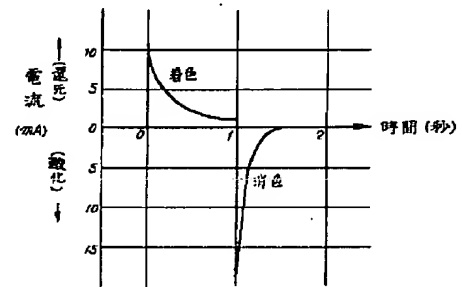
1 ..... 電極、4 ..... 着色消色可能な物質の膜、5 ..... 対極、6 ..... 電解質。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

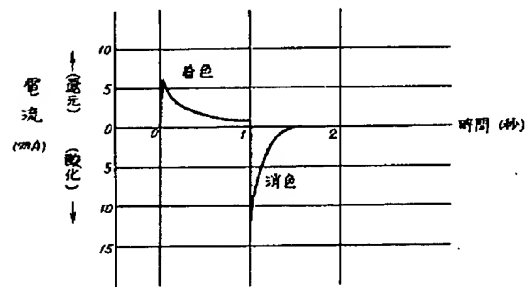
第 3 図



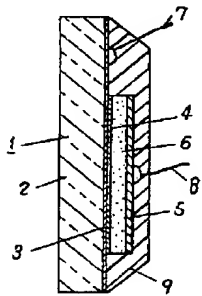
第 4 図



第 5 図



第 1 図



第 2 図

